

②特願昭 47-63968 ⑪特開昭 48-16880

⑬公開昭48(1973) 3. 3 (全7頁)

審査請求 無

優先権主張
アメリカ合衆国 1971年7月1日 第159021号

特許権 (B) (後記なし)

昭和47年6月26日

(2009年) 特許庁長官 認

優先権延長請求

1.発明の名称 塗化性劣化に対し安定化された組成物

2.発明者

住所 アメリカ合衆国ニューヨーク州 10510 ブリアル
クリフマノナ セダルドライプ 416

氏名 マルチン デクスター (性別2名)

3.特許出願人

住所 スイス国バーゼル市 クリーベクストラーテ 141
名称 チバ・ガイギー アグチエングゼルシャフト
代表者 アンドレ ヘーン
同 アーノルド ザイラー

国籍 スイス国

4.代理人

住所 東京都千代田区神田駿河台1の2
馬事高級会館 電話(291)9721~3

氏名 (6271) 事 優美 (性別1名)



方式 ①
47 063968 審査

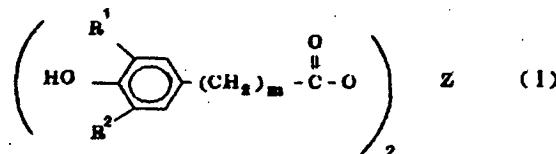
明細書

1.発明の名称

塗化性劣化に対し安定化された組成物

2.特許請求の範囲

塗化性劣化を受けやすい有機物質と次式1:



(式中、

R^1 及び R^2 はそれぞれ炭素原子1乃至4個を有するアルキル基を表わし、

m は1または2を表わし、そして

Z は炭素原子8乃至12個を有するアルキレン-カルボニルオキシ-アルキレン基を表わす。)

で表わされる安定剤化合物とから成ることを特徴とする塗化性劣化対し安定化された組成物。

3.発明の詳細を説明

(1)

-459-

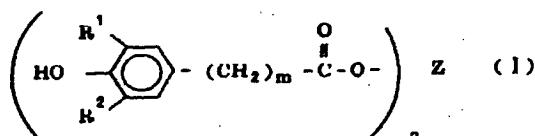
府内整理番号

6575 41
6660 48
6692 48
6970 48
5821 48
6847 48
6714 45
6794 46

⑫日本分類

139B21
2511A231・21
2511C111・12
2511D4
2511C312
2511B21
2511D1
18 E21

本発明は熱的、酸化性及び/または化学的による劣化を受けやすい有機物質の安定剤として次式1:



(式中、

R^1 及び R^2 はそれぞれ炭素原子1乃至4個を有するアルキル基を表わし、

m は1または2を表わし、そして

Z は炭素原子8乃至12個を有するアルキレン-カルボニルオキシ-アルキレン基を表わす。)

で表わされるオキシ-アルキルオキシアルカノエートの3,5-ジアルキル-4-オキシフェニルアルカン酸エスチルを使用することに関するものである。

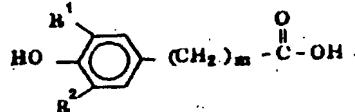
式1で表わされる化合物において、 R^1 と R^2 とはそれぞれ同一もしくは異なる炭素原子

(2)

在下に、不活性の非水性有機溶剤中で行われる。酸ハライドまたは酸無水物が使用される場合には、酸受体、例えばピリジンもしくはトリエチルアミンと一緒に不活性の非水性有機溶剤もまた使用するのが望ましい。

式1で表わされる3,5-ジアルキル-4-オキシフェニルアルカン酸誘導体は、常温で酸化性及び熱的劣化を受けやすい有機物質の安定剤として有用である。このような有機物質には、合成有機高分子物質、例えばビニルハライドの重合もしくはビニルハライドと不飽和重合性化合物、例えばビニルエステル、2,4-不飽和ケトン、α,β-不飽和アルデヒド及び不飽和酸化水素、例えばフタジエン及びステレンとの共重合により生成されたビニル樹脂；ポリ-α-オレフィン例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリイソブチレンなど、(ポリ-α-オレフィンの共重合体を含む。)；ポリウレタン及びポリアミド例えばポリヘキサメチレンアシフアミド及びポリカフロラクタム；

(4)



(式中、R¹、R²及びmは式1で与えられた意味を有する。)

で表わされるジアルキル-4-オキシフェニルアルカン酸誘導体とのエステル化により生成される。後者の誘導体は遊離酸、その酸ハライド例えば酸無水物もしくは酸共化物か、またはその酸無水物でもよい。遊離酸を使用する場合には、エステル化反応は、最もしくは酸触媒の存

(4)

ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレート；ポリアセタール；ポリスチレン；ポリエチレンオキシド；及びブタジエンとステレンとの共重合体を含有する耐衝撃性ポリスチレン及びアクリロニトリル、ブタジエン及び/またはステレンの共重合により生成された共重合体のような共重合体が含まれる。

本発明に使用される化合物で安定化される他の物質は、脂肪族エステル型の潤滑油、すなわちジ-(2-エチルヘキシル)アセレート、ベンタエリトリリトテトラカブロエートなど；潤滑油性物、例えばアマニ油、脂肪、牛脂、豚脂、熟花生油、タラ肝油、ヒマシ油、ヤシ油、トウモロコシ油、鯨油、鯨料油、蓖麻油、初乳油、ロウ、樹脂、などを、加防腐の塗、例えば石けんなどを含む。

一般に、本発明の安定剤は安定化される組成物の約0.005%乃至約1.0%量が使用されるが、それは特定の基質及び応用により変化す

(4)

る。有効な範囲は約0.05%乃至約5%、そして既に0.05%乃至約2%である。上記化合物は特にポリオレフィン、例えばポリプロピレン及びポリエチレンの安定化に有用である。上記化合物は重合前もしくは重合後、または例えばホットミルによる普通的の加工操作中配合してもよく、そして次に該組成物は押出成形、圧縮成形などによりフィルム、繊維、フィラメント、中空球などに成形される。上記化合物の熱安定性は、一般に割合の高い割合で上記加工操作中の該成形から重合体を有利に安定化する。上記安定剤はまた適当な溶剤に溶解され、そしてフィルム、繊維、フィラメントなどの表面に吸着されて有効な安定性を付与する。

上記化合物はまた、他の添加物、例えば酸化防止剤、有機酸質などの0.01乃至2重量%の量のイナウ-吉有エステル、例えばジステアリル-α-オキシフタビオネート(DS TDP)、ジラウリル-α-オキシフロビオネート(DLF TDP)、潤滑油降下剤、潤滑及び防腐剤、

(4)

分散剤、解乳化剤、アフターメーカー、カーボンブラック、ゴムコンパウンドイングに使用される促進剤及び他の添加剤、可塑剤、色安定剤、ジ-及びトリ-アルキル-及び-アルキルフェニルホスファイト、熱安定剤、紫外線安定剤、染料、顔料、金属キレート剤、ダイサイト (dyesite) などと一緒に使用される。しかし、これら特にイオウ含有エステル、ホスアイト及び/または紫外線安定剤の複合物は、特定の応用においては個々の成分の性質より予期される結果よりも優れた結果を生ずる。

次の例は本発明を更に例示する。多くは量を示す。

実施例 1

3-オキシ-2,2-ジメチルプロピル-
(3-オキシ-2,2-ジメチル-プロピオネート)-ヒス-[3-(3',5'-シ-
第3-ブチル-4'-オキシフェニル)ブ-
ロピオネート]

乾燥ベンゼン 5.0 g 中に 3-オキシ-2,2-

(7)

実施例 2

同様に、実施例 1 において実験的に用いた方法で、3-(3',5'-ジ-第3-ブチル-4'-オキシフェニル)ブロピオニルクロライドの代りに、次の酸塩化物の当量を使用する。

- 3-(3-メチル-5'-第3-ブチル-4'-オキシフェニル)ブロピオニルクロライド、
- 3-(3',5'-ジメチル-4'-オキシフェニル)ブロピオニルクロライド、
- 3-メチル-5-第3-ブチル-4-オキシフェニル)アセチルクロライド、
かくしてそれぞれ次のものが得られる：
- 3-オキシ-2,2-ジメチルプロピル-
(3-オキシ-2,2-ジメチルプロピオネート)-ヒス-[3-(3'-
メチル-5'-第3-ブチル-4'-オキシフェニル)ブロピオネート]
- 3-オキシ-2,2-ジメチルプロピル-

(8)

-ジメチルプロピル-3-オキシ-2,2-ジメチルプロピオネート不溶性を触かし、そして乾燥ビリジンと3.5 g を含有する油液を、乾燥ベンゼン 5.0 g 中に 3-(3',5'-ジ-第3-ブチル-4'-オキシフェニル)ブロピオニルクロライド 2.7 g を溶解した後で、室温で 2 時間窒素雰囲気下に処理した。

2.5 ℃ の環境温度で 1 昼夜搅拌した後、上記混合物を沪過し、そして油液を透析的に水、2 M-水酸化ナトリウム及び氷酸化ナトリウムで洗浄した。有機溶液を分子フリイ (リンデ 4 A) 上で乾燥し、そして中性アルミナ 1.026 g から成る床を通過させた。生成物相当分を混合し、溶剤をストリッフし、そして 125 ℃ / 0.1 MPa で乾燥するまで乾燥した。生成物は無定形であつた。

分析 (C₄₄H₆₈O₈ に對し) :

	計算値	測定値
炭素:	72.87%	72.84%
水素:	9.45%	9.54%

(9)

- (3-オキシ-2,2-ジメチルプロピオネート)-ヒス-[3-(3',5'-ジメチル-4'-オキシフェニル)ブロピオネート]

c) 3-オキシ-2,2-ジメチルプロピル-
(3-オキシ-2,2-ジメチルプロピオネート)-ヒス-(3'-メチル-5'-第3-ブチル-4'-オキシフェニル)アセテート。

化合物は 4.5 ~ 7.0 ℃ で軟化する。

分析 (C₄₆H₆₂O₈ に對し) :

	計算値	測定値
炭素:	70.56	70.70
水素:	8.55	8.60

実施例 3

安定化されていないポリプロピレン粉 (ヘルキュレスプロファブリクス 6501) を、3-オキシ-2,2-ジメチルプロピル-(3-オキシ-2,2-ジメチルプロピオネート)-ヒス-[3-(3',5'-ジ-第3-ブチル-

(10)

- 4'-オキシフエニル) プロピオネート] 0.20 重量%と充分に混合する。更に向一安定剤 0.1 重量%及びジステアリルオキシプロピオネート (DSTDP) 0.5 重量%を含有するポリプロピレン試料を調製した。次に上記混合物質を 2 本ロール・ミルで 182°C で 10 分間混練りし、その後で安定化ポリプロピレンをミルからシートを形成し、そして冷却させた。

次に上記混練りポリプロピレンシートを切断し、そして水圧プレスで温度 218°C、圧力 140.6 帕/㎠ (2,000 lb/in²) で 7 分間プレスする。得られた厚さ 0.655 mm (25 ミル) のシートを 150°C で押込過熱炉内で耐促進老化性を試験した。結果を次に示す：

00

ル - (3 - オキシ - 2 , 2 - ジメチルプロピオネート) - ビス - [3 - (5' - メチル - 5' - 第 3 - プチル - 4' - オキシフエニル) プロピオネート] 0.5%を単独または DSTDP と混合して使用しても、安定化ポリプロピレン組成物が得られる。

実施例 4

安定化されていないナイロン-6, 6 ベレット [テル (Zytel) 101、ジニポン] 500 g を、キテン・エイド・ミキサー (Kitchen Aid Mixer) に入れる。混合しながら、塩化メチレン 20 g 中に 1, 2 - ビス - [3 - (3, 5 - ジ - 第 3 - プチル - オキシフエニル) - プロピオノアミド] エタン 2.5 g (0.5%) を溶解した液を徐々に添加する。次亜リン酸ナトリウム (0.5%、0.1%) を水 20 g に溶解し、そして酸化防止剤溶液を添加し、そして大部分の塩化メチレンを蒸発させた後、混合しながらナイロンベレットに徐々に添加する。安定化ベレットを 80°C

添加物 150°C で耐老化老化までの時間

5 - オキシ - 2 , 2 - ジメチルプロピル - (3 - オキシ - 2 , 2 - ジメチルプロピオネート) - ビス - [3 - (5' - ジ - 第 3 - プチル - 4' - オキシフエニル) プロピオネート] 0.2% 640

5 - オキシ - 2 , 2 - ジメチルプロピル - (3 - オキシ - 2 , 2 - ジメチルプロピオネート) - ビス - [3 - (5' - ジ - 第 3 - プチル - 4' - オキシフエニル) プロピオネート] 0.1% + 0.5% DSTDP 1250

未安定化ポリプロピレン <20 DSTDP 単独 0.3% *フェノール系酸化防止剤用共力剤

上記データーは、本発明の酸化防止剤を添加すると、ポリプロピレンの安定化に有意な増加を明らかに示す。

5 - オキシ - 2 , 2 - ジメチルプロピル - (3 - オキシ - 2 , 2 - ジメチルプロピオネート) - ビス - [3 - (5' - ジメチル - 4' - オキシフエニル) プロピオネート] 0.5% または 5 - オキシ - 2 , 2 - ジメチルプロピル - (3 - オキシ - 2 , 2 - ジメチルプロピオネート) - ビス - [3 - (5' - ジメチル - 4' - オキシフエニル) プロピオネート] 0.2%

及び <1 時で 4 時間乾燥する。

上記ポリアミド調合物を 51.55°C (600°F) で 0.655 mm (1/4 in) の型を通して棒に押出成形し、該棒を水冷し、そしてペレットに切る。ナイロンスクリニーを取付けた 0.5 mm (1/4 in) のプラベンダー押出成形機を使用する。ペレットを 80°C 及び <1 時で 4 時間乾燥する。

乾燥ペレットを 290°C 及び 24.6 帕/㎠ (350 psi) で 5 分間 127×127×0.075 mm (5×5×0.05 in) のフィルムにプレスする。型を速かに水冷プレスに移し、そして 24.6 帕/㎠ で 2~3 分間保持する。

圧縮成形ナイロン-6, 6 フィルムの試料 (2.2 g) を 150°C で約 4 時間空気循環回転炉内で老化させる。老化及び非老化重合体試料の 1.1 g グラス温度の粘度を 25°C で測定する。安定剤の有効性は炉老化後の比粘度の保持、発色、及び重量保持で判断する。

安定化ポリアミドは、炉老化後、安定化され

00

ていないポリアミドよりもよりよき粘度、色彩保持及び実質的に重量減少が少ない。

実施例5

水白色の精製された(米農局法級) 飲油(E880 PRIMOL D)を安定化し、そして次の試験条件下に試験する。

3-オキシ-2,2-ジメチルプロピル-(3-オキシ-2,2-ジメチルプロピオオート)-ビス-(5'-メチル-5'-第5-ブチル-4'-オキシフェニル)-アセテート0.1重量%を含有する上記飲油の試料(10g)を、密閉でそして大気圧で酸素を充满したライ(811g)型酸化フクスコに入れる。その上で、酸フラスコを密閉して、フ拉斯コ中の試料により酸素が吸収されるにつれて圧力低下を測定する水銀圧力計を有する系を形成する。次に150°Cで得られる最高圧力に対して、圧力計がフ拉斯コ内で300mmHgの圧力の減少を記録するまで、試料を150°Cで加熱する。この試験の結果は、安定剤を含

44

該フィルムを、乾燥後はがし、そして切り抜き、そして次に温度165°C、圧力140.6mm/cm²(2,000psi)で7分間プレスして、均一の厚さ0.635mmのシートを成形する。次に上記シートを約1.02×1.3mm(4×0.5in)の細片にする。次に該細片の1面をインストロン引張り試験機(Instron Engineering Corporation)で伸びの長さを測定する。残部は75°Cで6週間押込通風炉内で老化させ、そしてその後で伸びの試験をする。安定化ポリスチレン樹脂は安定化されていない樹脂よりもその伸びの性質をより多く保持した。

実施例6

予め窒素雰囲気下に貯蔵されたゴム100gを含有するSBRエマルジョン[Texas U.S.から入手した20番SBR(Synpol 1500)]500gをピーカーに入れ、そして微しく攪拌する。該エマルジョンのpHを、0.5N-NaOH溶液を使用して1.45に調整する。

上記エマルジョンに2.5g NaCl溶液50ml

を含有する試料に対しては酸化抵抗性の増加を示す。

実施例6

エラストマー(すなわちブタジエン-ステレン)を含有する耐衝撃性ポリスチレン樹脂は、3-オキシ-2,2-ジメチルプロピル-(3-オキシ-2,2-ジメチルプロピオオート)-ビス-[3-(5',5'-ジ-第5-ブチル-4'-オキシフェニル)プロピオオート]0.1重量%を配合することにより、伸びの性質の減少に対して安定化される。下記試験条件下に、安定化された樹脂はそのもとの伸びの性質の高さを保持するが、安定化されていない樹脂はより僅かの伸びの性質しか保持しない。安定剤の量から0.5%を使用したときにも、安定性の実質的改善が注目される。

安定化されていない樹脂をクロロホルムに溶解し、そして次に安定剤を溶解し、その上で混合物をガラス板上に流し込み、そして溶剤を蒸発させると樹脂をフィルムを形成し、

45

を添加する。板上でpH 1.5に調整された6% NaCl溶液を、微しく搅拌しながら弱い流れで添加する。pHが4.5に達したときに、ゴムは放物線はじら、そして均一な搅拌を維持するため追加速度を緩める。pHが3.5に達したときに、既往6% NaCl溶液の添加を停止する。pH 3.5で凝固した粗ゴムストライーを1/2時間搅拌する。

凝固したゴムをチーズ・クロスで通過して分離し、そして蒸留水ですすぐ。微しく蒸留した水で3回透析洗浄した後、該粗ゴムを最初は25°Cで、そして最後に真空中に(<1mm) 40~45°Cで恒温となるまで乾燥する。

上記化粧ゴム25gをブランダー・ミキサー中に125°Cで窒素雰囲気下に加熱し、そしてそれに混合しながら3-オキシ-2,2-ジメチルプロピル-(3-オキシ-2,2-ジメチルプロピオオート)-ビス-[3-(5',5'-ジ-第5-ブチル-4'-オキシフ

46

しても、同様の結果が得られる。

実施例8

ジスカベンジヤーゼンジアンジアミド 1.5% を含有するポリアセタール樹脂 5.0 gK、3-オキシ-2,2-ジメチルプロピル-(3-オキシ-2,2-ジメチルプロピオネート)-ビス-[3-(3'-メチル-5'-第3-ブチル-4'-オキシフェニル)プロピオネート]または対応するアセテート誘導体を、0.5 gを添加する。上記添加物を含有する樹脂を、ブランダーブラスチーレコーダー中に200°Cで7分間温練りする。上記温練りされた調合物をその後215°C及び246 MPa/cm²で90秒間プレスして1.02 mm (4.0 mil) のシートとし、次に速かに246 MPa/cm²で低温プレス中で冷却する。次に上記安定化シートを接触圧で2分間、そして215°C及び211 MPa/cm² (300 psi) で3分間再成形して3.8×5.7×0.3 mm ($1\frac{1}{2} \times 2\frac{1}{4} \times 12.5$ mil) の板とする。得られた板は140°Cで押込爐風炉内で促進老化に対する抵抗性を試験する。

四

ジシアンジアミドだけを含有するポリアセタールの安定化されていない試料を同様に試験し、そして結果は上記化合物を含有する組成物は安定化されていない組成物よりも実験的により安定であることを示す。

実施例9

液状ポリエチレン及び3-オキシ-2,2-ジメチルプロピル-(3-オキシ-2,2-ジメチルプロピオネート)-ビス-[3-(3'-メチル-5'-第3-ブチル-4'-オキシフェニル)アセテート]1.0重量%から成る組成物を調製する。上記組成物を射出成形して引張り棒を成形し、そして該棒を120°Cで恒温空気炉内に入れる。安定化されていない液状ポリエチレンから成形されたものと異なり、本発明の組成物から成形された引張り棒は、実質的に長時間その引張り強さを保持する。

実施例10

新しく蒸留したシクロヘキセンを、それに3-オキシ-2,2-ジメチルプロピル-

(3-オキシ-2,2-ジメチルプロピオネート)-ビス-[3-(3'-メチル-5'-第3-ブチル-4'-オキシフェニル)プロピオネート]0.5重量%を添加して安定化する。シクロヘキセン中ににおける上記安定剤の有効性は、ASTM D 525-55 調化試験で試験する。安定化されていないシクロヘキセンは安定化シクロヘキセンと比較して、より短時間内に酸化される。

実施例11

ジイソアミルアシペートを含有する潤滑剤 K、3-オキシ-2,2-ジメチルプロピル-(3-オキシ-2,2-ジメチルプロピオネート)-ビス-[3-(3'-メチル-5'-ジ-第3-ブチル-4'-オキシフェニル)プロピオネート]2重量%を配合することにより、安定化高価潤滑油が調製される。上記安定化組成物は、陸軍規格 MIL-I-7808C に記載の試験方法により、空気及び金属触媒の存在下に175°Cで加熱して安定化されていない潤滑

四

期と比較される。7.2時間後には、安定剤を含有しない空試験は安定化潤滑油よりもより多くのスラグを含有し、そしてより高い粘度を有する。

特許出願人

チャーチ・ガイギー・アクチエジケゼルシフト

代理人

号 優 美
(ほか1名)

5.添附書類の目録

(1) 男 級 書	1通
(2) 委任状及び訳文	各1通
(3) 優先権証明書及び抄訳	通 完
(4) 願 書 關 本	1通

6.前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

住所 アメリカ合衆国ニューヨーク州 10977 スプリングウエーブリ ブルージエイストリート 1
氏名 ジョーン デイ スピグアック
住所 アメリカ合衆国ニューヨーク州 10468 ブロンクス デヴィッドソンアベニュー 2608
氏名 デヴィッド ハーバート スタインバーグ

(2) 代理人

住所 東京都千代田区神田駿河台1の2 馬事高達会館
氏名 (6861) 勝 義夫